

**MANUFACTURING METHOD OF POLYSILICIC ACID SOLUTION**

**Patent number:** JP2001322810  
**Publication date:** 2001-11-20  
**Inventor:** YAMADA TAKASHI  
**Applicant:** ASAHI ORGANIC CHEM IND  
**Classification:**  
**- international:** *C01B33/143; B01D21/01; C01B33/00; B01D21/01;*  
(IPC1-7): C01B33/143; B01D21/01  
**- european:**  
**Application number:** JP20000141271 20000515  
**Priority number(s):** JP20000141271 20000515

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001322810**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a polysilicic acid solution, which hardly causes the gelation during the manufacturing and is capable of shortening the time necessary for the polymerization reaction. **SOLUTION:** A silicic acid solution having Si to an alkali metal X ratio Si/XC by mole of 10-40 is mixed with an acidic solution at a stretch, polymerization-reacted at pH 5-9 and adjusted to pH 1-4 by further adding the acidic solution.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-322810  
(P2001-322810A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 B 33/143		C 0 1 B 33/143	4 D 0 1 5
B 0 1 D 21/01	1 0 2	B 0 1 D 21/01	1 0 2 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-141271(P2000-141271)

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000117102

旭有機材工業株式会社

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目5955番地

(72) 発明者 山田 崇

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目5955番地 旭

有機材工業株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外 1 名)

F ターム (参考) 4D015 BA03 BA09 BA10 BA19 BB08

BB16 CA10 DA13 DA35 DC03

EA02 EA06 EA32

4G072 AA20 BB20 EE02 GG03 HH21

JJ14 MM01 RR07 SS01 SS11

UU30

(54) 【発明の名称】 重合ケイ酸溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造中のゲル化が起こりにくく、さらに重合反応に要する時間を短くすることができる重合ケイ酸溶液の製造方法を提供する。

【解決手段】 S i とアルカリ金属 X のモル比 S i / X が 1 0 ～ 4 0 であるケイ酸水溶液と酸性溶液を一気に混合し、p H 5 ～ 9 の領域で重合反応を行い、さらに酸性溶液を添加し p H を 1 ～ 4 に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siとアルカリ金属Xのモル比Si/Xが10～40であるケイ酸水溶液と酸性溶液を一気に混合し、pH5～9の領域で重合反応を行い、さらに酸性溶液を添加しpHを1～4に調整することを特徴とする重合ケイ酸溶液の製造方法。

【請求項2】 前記ケイ酸水溶液のSiO<sub>2</sub>濃度が2～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の重合ケイ酸溶液の製造方法。

【請求項3】 前記重合ケイ酸溶液のSiO<sub>2</sub>濃度が1～10重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載の重合ケイ酸溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種用排水の水処理用凝集剤として用いられる重合ケイ酸溶液の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは製造中のゲル化が起こりにくく、重合反応に要する時間を短くすることができる重合ケイ酸溶液の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、各種用排水中の懸濁質、溶存有機物、リン酸イオンを除去するために広く水の凝集処理が行われている。これらの水の凝集処理においては、凝集剤として、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄などのアルミニウム系もしくは鉄系の無機金属塩凝集剤が利用されている。一方、これらの無機金属塩凝集剤を単独で使用すると十分な凝集力が得られないため、高分子凝集剤が用いられることも多く、特に上水処理の分野においては安全性の高い高分子凝集剤として重合ケイ酸溶液を使用することが検討されているが、重合ケイ酸溶液を用いた凝集剤は極めてゲル化しやすいという欠点があり実用化には至っていない。そこで、こうしたゲル化の問題を解消し、長時間の保存を可能とするための種々の試みがなされている。

【0003】例えば、特許第2732067号公報には、第二鉄イオンを安定剤として含有し、かつpH1.5以下であるケイ酸溶液からなる水処理用凝集剤が開示されている。この公報において開示されている凝集剤は、水ガラスを酸性溶液に溶解させて得られるケイ酸溶液を重合させた後、塩化第二鉄をはじめとする鉄塩を添加することによって安定化を図るものである。

【0004】また、特許第2759853号公報には、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に脱アルカリ金属処理を施した後、これを意図的にゲル化させ、再び液状化させて得られる凝集剤が開示されている。ここで明らかにされている凝集剤は、アルカリ金属濃度を低減させたケイ酸溶液のpHをいったん中性付近にすることによりゲル化させ、再び液状化させることで長期保存を可能にしたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし本発明者がこれらの技術を詳細に検討したところ、以下のような問題点があることが判明した。

【0006】特許第2732067号において開示されている重合ケイ酸溶液の製造方法は、アルカリ金属ケイ酸溶液を酸性溶液中に滴下するというものであるが、アルカリ金属ケイ酸溶液中に多量にアルカリ金属を含有しているため、SiO<sub>2</sub>濃度、温度、pHなどに細心の注意を払わなければ製造中にゲル化しやすいという問題点がある。またアルカリ金属ケイ酸溶液をゲル化しないようにゆっくりと滴下しなければならないので、重合反応に長時間要するという問題点もある。

【0007】一方、特許第2759853号において開示されている重合ケイ酸溶液の製造方法は、脱アルカリ金属処理を施した水ガラスを重合させいったんゲル化させた後、加熱することによって再溶解させ安定状態の重合ケイ酸溶液を得るものであるが、三段階にわたる製造工程を必要とすることから、操作が非常に煩雑であり製造コストも高くなる。また、重合装置内でいったんゲル化させる工程を経るとなると、機器の取り扱い上の問題があり、工業的に生産することは困難である。

【0008】本発明は、以上の様な問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、製造中のゲル化が起こりにくく、さらに重合反応に要する時間を短くすることができる重合ケイ酸溶液の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上のような従来技術の状況に鑑み、種々研究を重ねた結果、本発明者は下記的手段により前記の問題を解決し、本発明を完成させた。

【0010】すなわち、本発明は、Siとアルカリ金属Xのモル比Si/Xが10～40であるケイ酸水溶液と酸性溶液を一気に混合し、pH5～9の領域で重合反応を行い、さらに酸性溶液を添加しpHを1～4に調整することを第一の特徴とする重合ケイ酸溶液の製造方法であり、前記ケイ酸水溶液のSiO<sub>2</sub>濃度が2～20重量%であることを第二の特徴とし、前記重合ケイ酸溶液のSiO<sub>2</sub>濃度が1～10重量%であることを第三の特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明における重合ケイ酸溶液の製造方法を詳細に説明する。

【0012】本発明で使用されるケイ酸水溶液は、水ガラス原液を水で希釈したものであり、好適にはSiO<sub>2</sub>濃度2～20重量%となるように調整したものをを用いる。SiO<sub>2</sub>濃度が2重量%より小さくなると重合に長時間必要となる傾向があり、20重量%を越えると重合中にゲル化しやすくなり、製造が困難になりやすいからである。

【0013】ケイ酸水溶液におけるSiとアルカリ金属

Xのモル比Si/Xは10~40とすることが必要である。ここで、Xとはケイ酸水溶液中に含まれるアルカリ金属を指し、Na、K等が挙げられる。このモル比Si/Xが10より小さい領域では、アルカリ金属の含有量が多いため重合ケイ酸の製造中にゲル化しやすくなり、また、40を越える領域まで脱アルカリ金属処理を施すと、製造中のゲル化を抑える効果はあるものの、重合ケイ酸製造時における反応時間が長くなりコストアップにつながるからである。

【0014】また、ケイ酸水溶液のpHは特に限定されないが、pH9以上のものを用いることが好ましい。

【0015】前記モル比を10~40にする方法すなわち脱アルカリ金属処理の方法としては、特に限定されないが、電気透析法が好適であり、この方法によればケイ酸水溶液のpHを9以上とすることができる。電気透析法については、陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互にならべて構成される電気透析装置を用いる。脱塩室にケイ酸溶液を、濃縮室に電解質水溶液をそれぞれ供給する。さらに、両極に直流電流を通電すると、脱塩室中のアルカリ金属イオンは陽イオン交換膜を介して隣接する濃縮室へ透過し、脱アルカリ金属処理されたケイ酸水溶液が得られる。

【0016】本発明に使用される酸性溶液は特に限定されないが、塩酸、硫酸等のpH1以下の強酸を使用するのが好ましい。

【0017】本発明における重合ケイ酸溶液は、ケイ酸水溶液と前記酸性溶液を最初に一括（一気に）混合し、pH5~9の領域で、かつ通常は室温中で重合反応を行うことによって製造される。pHが9より大きいかもしれないが5より小さい領域になると、ケイ酸の反応性が低く、重合反応が進行しにくい傾向がある。理由は定かではないが、pH5~9という領域においてケイ酸の重合反応が促進され、前記従来技術の製法に比較して極めて短い重合時間で重合ケイ酸溶液を得ることができる。

【0018】こうして得られた重合ケイ酸溶液に酸性溶液を添加し、pHを1~4に調整する。pHを酸性領域にすることによって、ケイ酸の重合反応の進行を抑制するためである。pHが1より小さいかもしれないが4より大きい領域では、徐々に重合反応が進行し保存安定性が悪化する。

【0019】本発明に使用されるpH調整用の酸性溶液は特に限定されないが、塩酸、硫酸等のpH1以下の強酸を使用するのが好ましい。

【0020】本発明によって製造される重合ケイ酸溶液のSiO<sub>2</sub>濃度は、1~10重量%とすることが好ましい。SiO<sub>2</sub>濃度が1重量%より小さくなると水の凝集処理における凝集力が小さすぎて実用に供さないし、10重量%を超えるとゲル化しやすくなり、長期間の保存が困難となる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】尚、本実施例における極限粘度の値は、ウベローデ粘度計を用いて測定した比粘度からHuggins式を用いて算出した。

【0023】（実施例1）SiO<sub>2</sub>濃度7重量%のケイ酸ソーダ水溶液を脱ナトリウム処理して得られたSiO<sub>2</sub>濃度5.26重量%、Si/Naのモル比11.3、pH11.5のケイ酸水溶液をビーカーに200ml分取し、1.3N-HCl19.5mlを一気に加えpHを7.5とし、室温中で6分間攪拌混合した。さらに1.3N-HCl19.5ml、水道水239mlを添加し、SiO<sub>2</sub>濃度2.35重量%、Si/Naのモル比11.3、pH1.3、極限粘度0.1の重合ケイ酸溶液478mlを得た。

【0024】（実施例2）SiO<sub>2</sub>濃度7重量%のケイ酸ソーダ水溶液を脱ナトリウム処理して得られたSiO<sub>2</sub>濃度4.87重量%、Si/Naのモル比35.3、pH11.3のケイ酸溶液をビーカーに200ml分取し、1.3N-HCl10mlを一気に加え、pH7.5とした溶液を室温中で17分間攪拌混合した。さらに1.3N-HCl10ml、水道水194mlを添加し、SiO<sub>2</sub>濃度2.35重量%、Si/Naのモル比35.3、pH1.5、極限粘度0.1の重合ケイ酸溶液414mlを得た。

【0025】（比較例1）水ガラス原液4号品（日本化学工業製）を水道水で希釈し、SiO<sub>2</sub>濃度5.26重量%、Si/Naのモル比4.7、pH11.5のケイ酸水溶液200mlを作成し、このケイ酸水溶液を1.3N-HCl100ml中に一気に加え、室温下で攪拌混合したところ、直後にpHが9.5になった時点でゲル化した。

【0026】（比較例2）実施例1と同様の方法で得られたSiO<sub>2</sub>濃度5.26重量%、Si/Naのモル比11.3、pH11.5のケイ酸水溶液200mlを、1.3N-HCl200ml中に30分間かけてゆっくりと滴下し、さらに室温下で30分間攪拌混合した後、水78.2mlを加え、SiO<sub>2</sub>濃度2.35重量%、Si/Naのモル比11.3、pH1.3、極限粘度0.04の重合ケイ酸溶液478mlを得た。

【0027】（安定性試験）重合ケイ酸溶液の保存安定性を評価するために、実施例1、2および比較例2で得た各重合ケイ酸溶液を25℃の恒温槽中に保存し、ゲル化時間及び一定時間毎の極限粘度を測定した。尚、ゲル化時間は重合ケイ酸溶液がゼリー状に固まり流動性を失った時点までの時間とした。この結果を表1に示し、さらに図1にグラフ化した。

【0028】

【表1】

	ゲル化時間 (hr)
実施例 1	1200
実施例 2	>2000
比較例 2	1200

【0029】表1および図1で示されるように、実施例1および2で得られた重合ケイ酸溶液は、比較例2と同等以上の優れた保存安定性を示した。

【0030】(凝集力試験) 実施例1、2および比較例2で得られた各重合ケイ酸溶液100mlにそれぞれ塩化第二鉄3.53gを添加して凝集剤を調製し、参考までに凝集力をジャーテストにより評価した。水道水にカオリンを添加して原水濁度100度としたものを処理対象原水とし、凝集剤添加率0.5ml/L、水温21℃、120rpm3分の条件で攪拌し、フロック出現時間、フロック粒径及び上澄み液濁度を測定した。これらの試験の結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

	フロック出現時間	フロック粒径	上澄み濁度
実施例 1	40秒	約5mm	0度
実施例 2	40秒	約5mm	0度
比較例 2	70秒	約1mm	5度

【0032】表2より、本発明で得られた重合ケイ酸溶液を凝集剤として使用した場合、フロック出現時間、フロック粒径および上澄み液濁度の各項目について、優れた凝集力を有することも確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明によると、重合ケイ酸溶液の製造過程におけるゲル化が起こりにくく、しかも極めて短時間で重合ケイ酸溶液を得ることができる。また、中性領域付近で重合反応を行うことによって製造中の安全性も確保され、保存安定性に優れた重合ケイ酸溶液を容易に量産化することが可能となり、工業的にも非常に有益な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】重合ケイ酸溶液の経過時間と極限粘度の関係を示したグラフである。

【図1】

